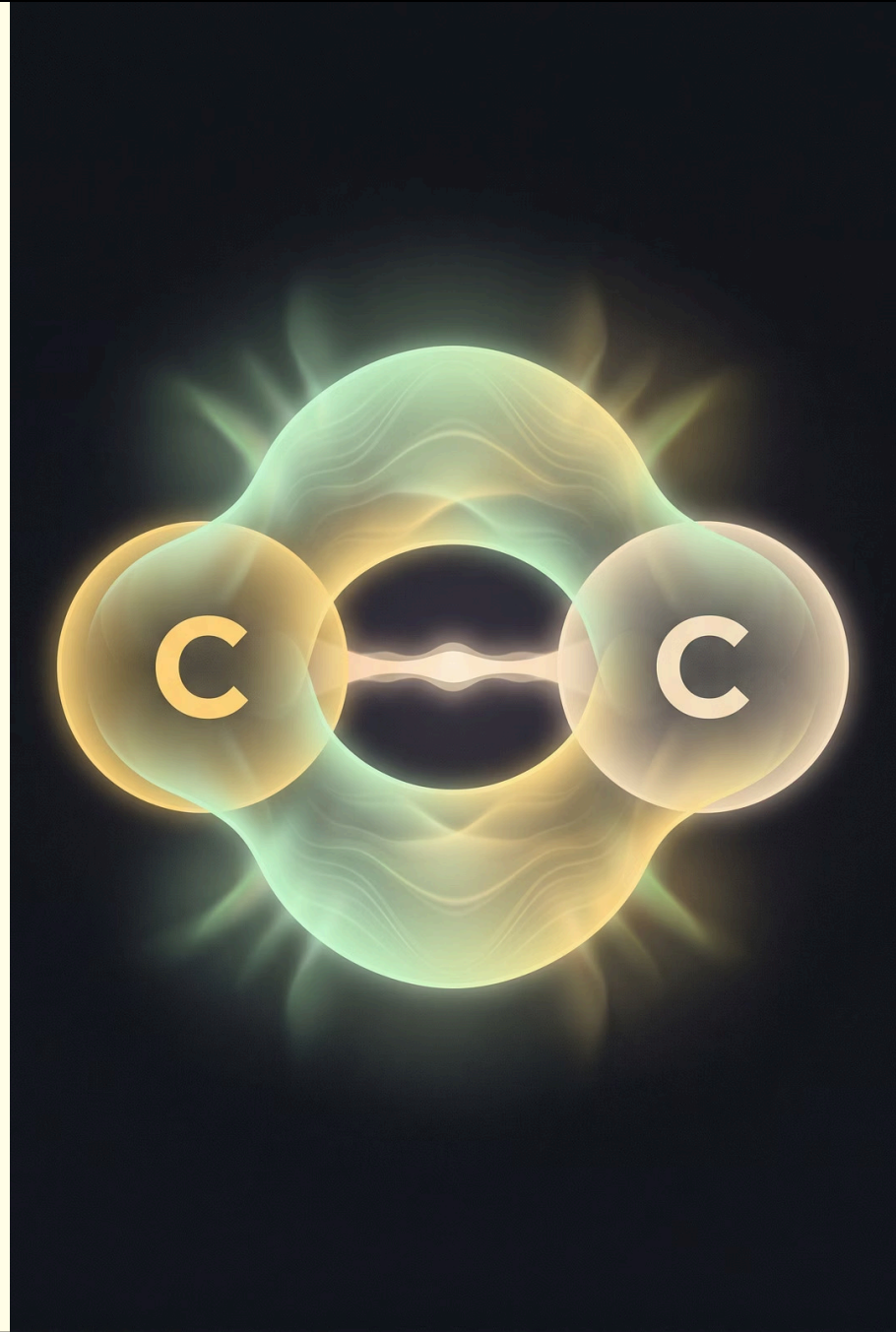
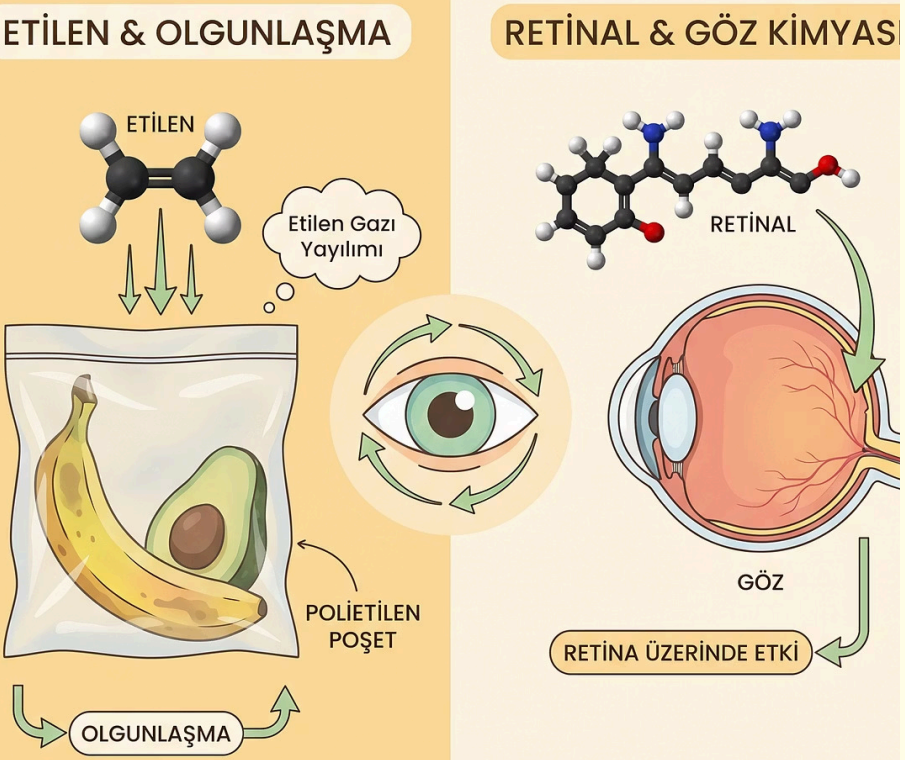
Alken Sentezi: Dehidrohalojenasyon ve Dehidratasyon

Ders Sunumu

Teradigma





Alken Nedir ve Neden Önemlidir?

Alkenler, karbon-karbon çift bağı (C=C) taşıyan doymamış hidrokarbonlardır.

Günlük Hayatta Alkenler

Plastik poşetler (polietilen), meyve olgunlaştırma hormonu (etilen), görmeyi mümkün kılan retinal molekülü

Geniş Kullanım Alanı

Petrokimyadan farmasötiklere uzanan geniş kullanım alanı

Reaktivite

Doymuş yapıdan daha reaktif; sentetik kimyada değerli birer hammadde

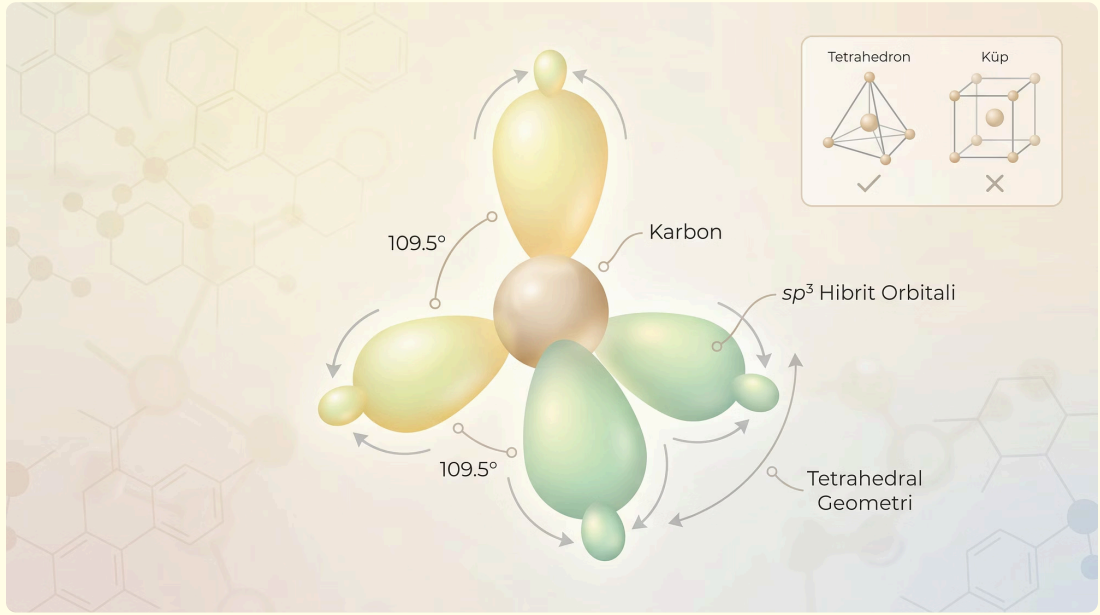
Alken Sentezinin Temeli: Eliminasyon

Alken sentezi, doymuş bir yapıdan belirli atom gruplarının uzaklaştırılmasıyla yeni bir pi bağının inşa edilmesidir.

- Ayrılma (eliminasyon) adı verilen bu süreç, kararlı bir halden daha reaktif bir hale geçişi içerir
- Bu geçiş, dışarıdan uygulanan enerji, katalizör ve fizik yasalarının baskısı altında gerçekleşir

> **Tefekkür Noktası:** Atomların bu hassas dönüşümü, rastgele bir kopuş değil; termodinamik yasaların, uzay-geometri kurallarının ve enerjetik dengelerin gözetildiği ince bir inşa ve tanzim sürecidir.

Karbonun Geometrik Dönüşümü: sp^3 Hibritleşmesi



Doymuş bir alkanda karbon, **sp^3 hibritleşmesinde** bulunur.

Orbital Melezleşmesi

Bir s + üç p orbitali melezleşerek dört özdeş orbital oluşturulur

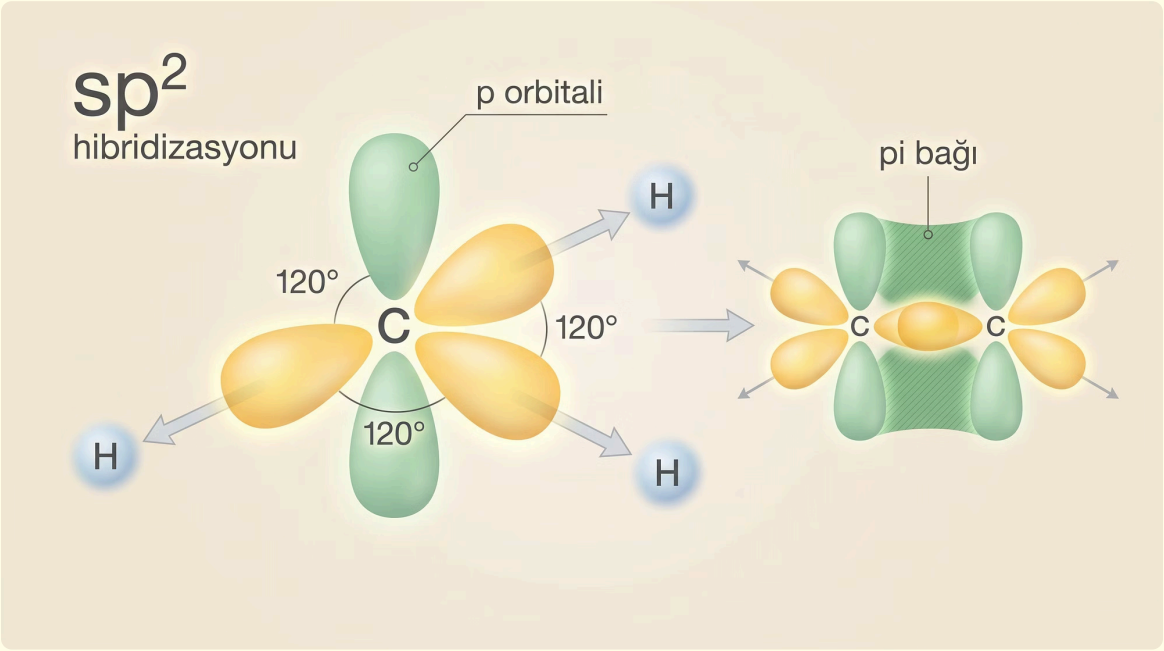
Tetrahedral Geometri

Bu dört orbital birbirini iterek tetrahedral geometriye (109.5°) yönelir

Sonuç

Yalnızca sigma bağları, serbest dönüş, düşük reaktivite

Karbonun Geometrik Dönüşümü: sp^2 Hibritleşmesi



Eliminasyon başladığında karbon, **sp^2 hibritleşmesine** sevk edilir.

Orbital Melezleşmesi

Bir s + iki p orbitali melezleşir; bir p orbitali hibritleşmeye katılmaz

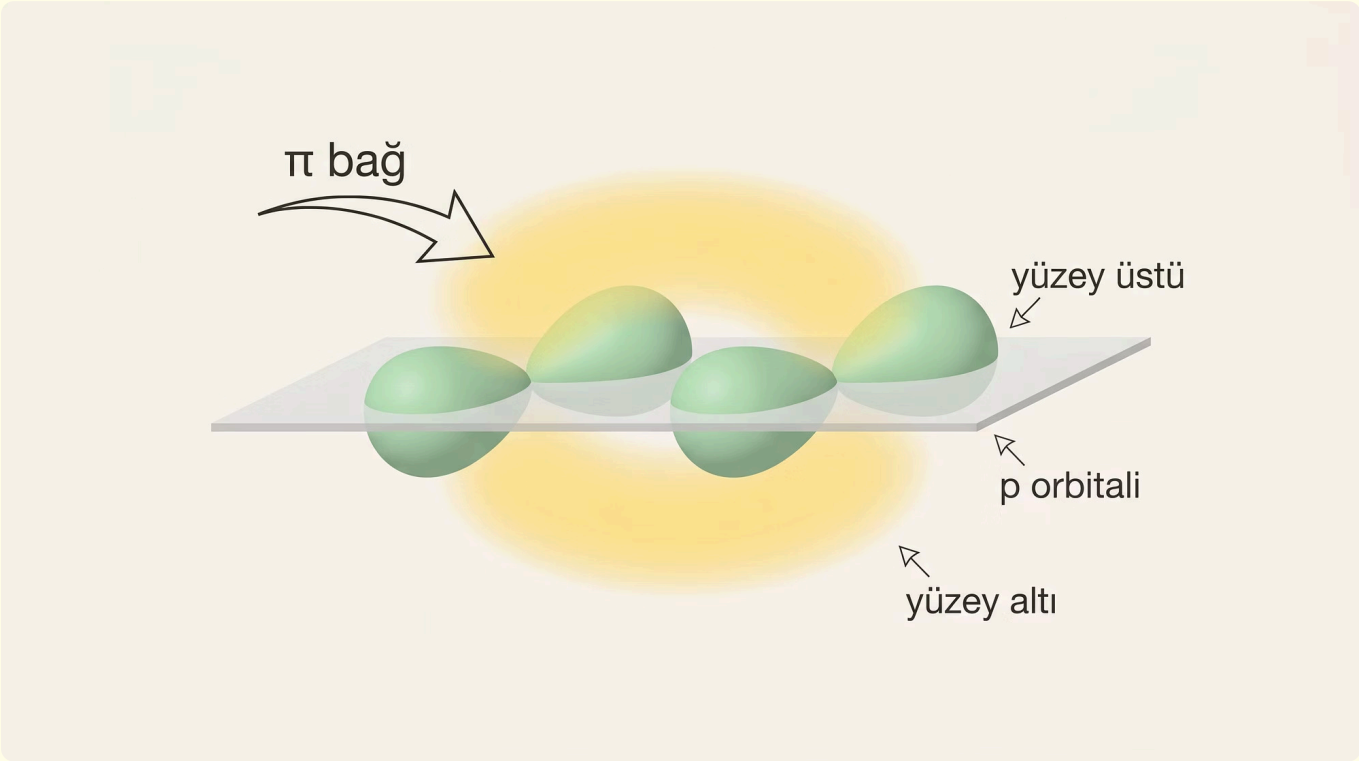
Açık p Orbitali

Açıkta kalan bu yüksek enerjili p orbitali pi bağı kurmaya hazır hale gelir

Yeni Geometri

Geometri trigonal düzleme (120°) dönüşür

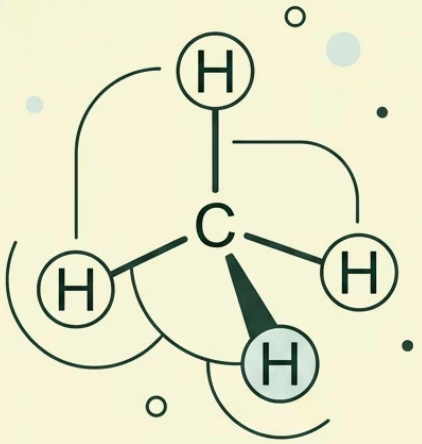
Pi Bağının İnşası ve Geometrik Hapis



Komşu iki karbondaki açık p orbitalleri yanal örtüşerek **pi (π) bağını** oluşturur.

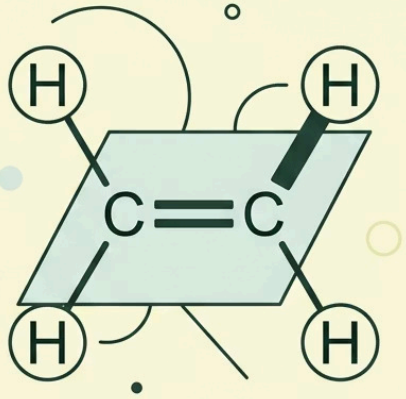
- Sigma bağlarının aksine pi bağı, atom eksenleri dışında bir elektron bulutu olarak var edilir
- Bu bağ, atomları belirli bir düzlemde kilitler; kendi ekseni etrafında serbest dönüş engellenir
- Kilitleme, cis/trans (E/Z) izomerliğinin ortaya çıkmasına zemin hazırlar; bu da molekülün biyolojik özelliklerini tamamen değiştirir

sp³ ile sp² Hibritleşmesinin Karşılaştırması



sp3 Hibritleşmesi

Geometri: Tetrahedral
Açı: 109.5 derece
Bağ: Sadece sigma bağı
Özellik: Serbest dönme
Reaktivite: Düşük



sp2 Hibritleşmesi

Geometri: Düzlem üçgen
Açı: 120 derece
Bağ: Sigma ve pi bağı
Özellik: Dönme kısıtlanmış/kilitli
Reaktivite: Yüksek

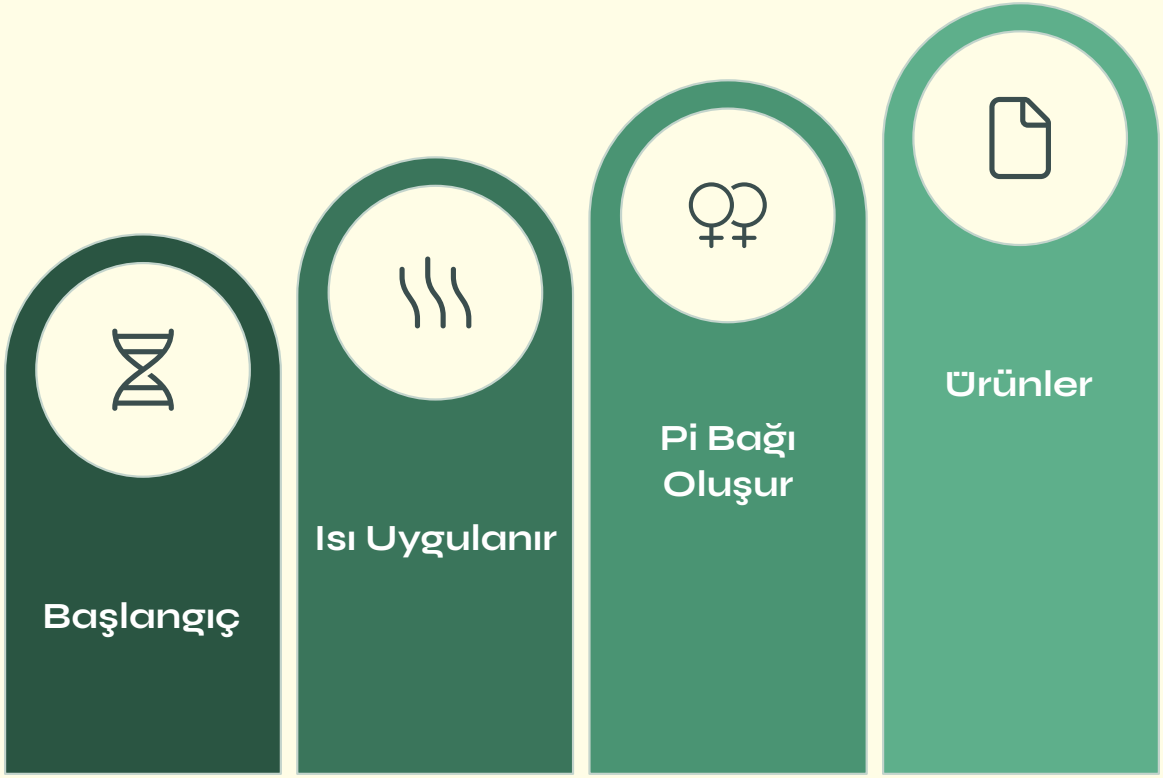
sp³ Hibritleşmesi

- Tetrahedral geometri, 109.5°
- Yalnızca sigma bağı
- Serbest dönüş
- Düşük reaktivite

sp² Hibritleşmesi

- Trigonal düzlem, 120°
- Sigma + pi bağı
- Dönüş engellenmiş (kilitli)
- Yüksek reaktivite

Eliminasyonun Termodinamik Dengesi



Güçlü sigma bağlarının kırılıp zayıf pi bağının oluşturulması enerji gerektirir: süreç **endotermiktir** ($\Delta H > 0$)

Tek molekülden iki-üç parça oluşur; molekül sayısı artar, düzensizlik (entropi) yükselir: $\Delta S > 0$

Genel eliminasyon denklemi: R–CH2–CH2–L → (ısı) → R–CH=CH2 + H–L

Gibbs Enerjisi ve Sıcaklığın Rolü

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ yasası gereği reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için $\Delta G < 0$ olmalıdır.

1

Endotermik Süreç

$\Delta H > 0$ olduğundan başlangıçta ΔG pozitif kalır

2

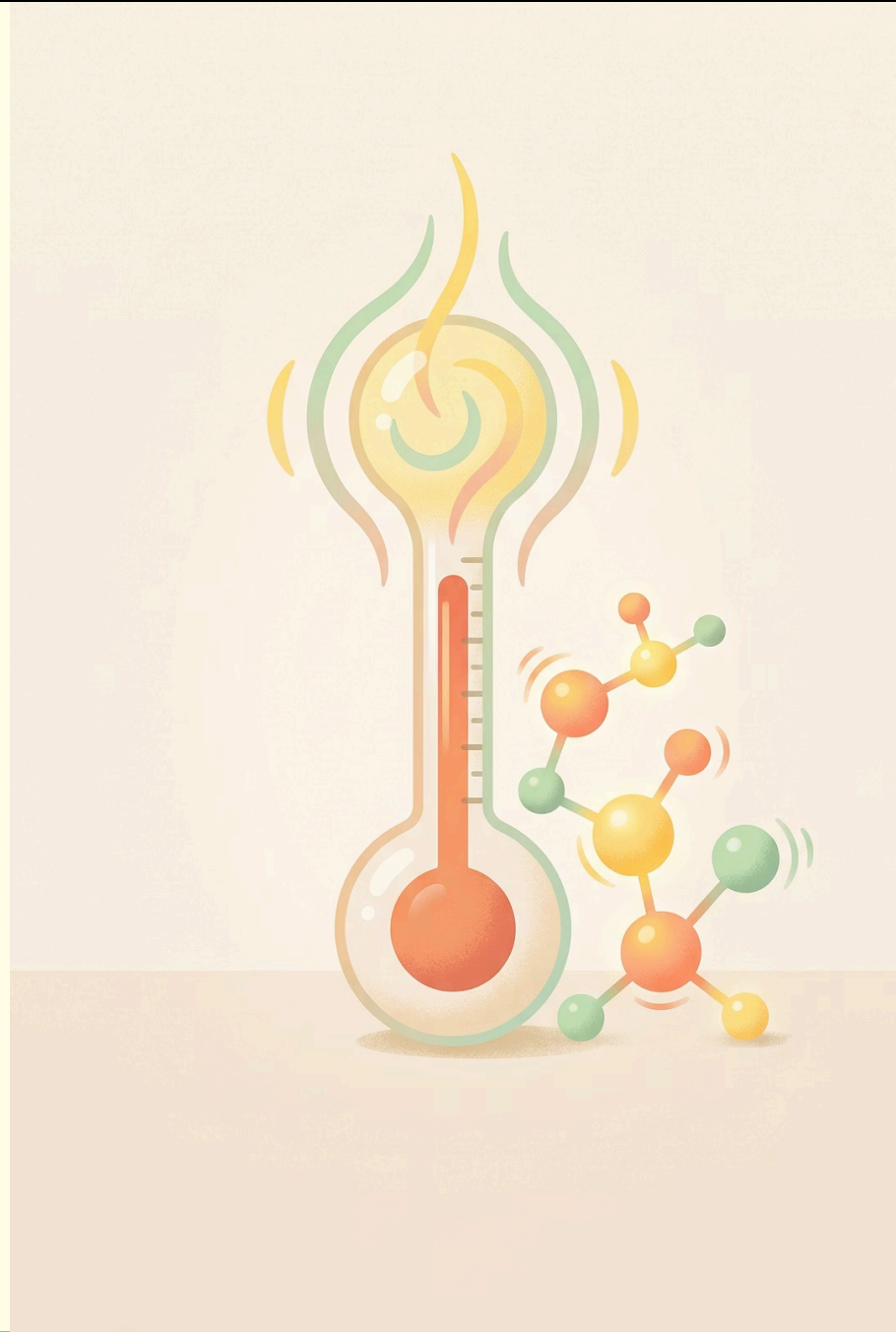
Sıcaklık Artışı

Sıcaklık artınca $T\Delta S$ terimi baskın hale gelir ve entalpi engelini aşar

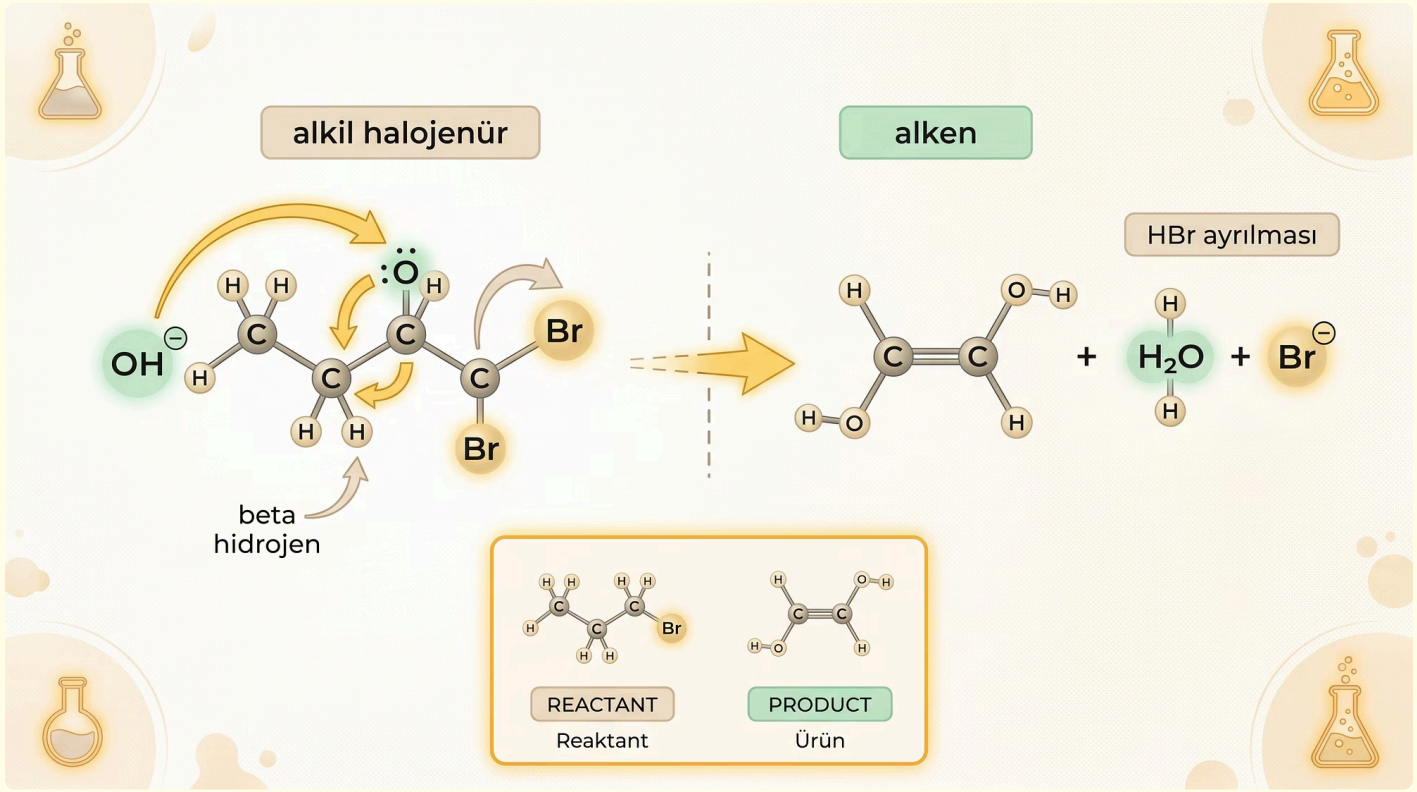
3

Kendiliğinden Yürüme

$\Delta G < 0$ sağlanır; madde fizik yasaları gereği parçalanmaya ve yeni bir düzen kurmaya sevk edilir



Dehidrohalojenasyon Nedir?



Bir alkil halojenürden (R–X; X = Cl, Br, I) hidrojen halojenür (HX) uzaklaştırılarak alken elde edilmesidir.

01

α-Karbonundan Halojen Ayrılır

Halojen atomu α-karbonundan kopar

02

β-Karbonundan Hidrojen Ayrılır

Hidrojen atomu komşu β-karbonundan uzaklaştırılır

03

β-Eliminasyonu

Bu sebeple **β-eliminasyonu** olarak da adlandırılır; E2 veya E1 mekanizması üzerinden yürütülür

E2 Mekanizması: Eş Zamanlı Hareketin Ahengi

Bimoleküler eliminasyon: Hız belirleyici basamakta iki molekül (alkil halojenür + baz) aynı anda rol alır.

- Güçlü baz β-karbonundaki protona yaklaşır
- C–H bağının elektronları iki karbon arasına akarken halojen bağ elektronlarıyla birlikte kopar
- Tüm bu adımlar tek bir geçiş hali üzerinden, eş zamanlı olarak gerçekleştirilir; kararsız ara ürün oluşmaz

E2 Mekanizmasının Geometrik Şartı: Anti-Periplanar Konum

Pi bağının kurulabilmesi için C–H ve C–X bağlarının aynı düzlemde ve birbirine **tam 180° zıt** konumda hizalanmış olması zorunludur.

Sikloheksanda Şart

Hem halojen hem de hidrojenin aksiyel (eksenel) konumda bulunması şarttır

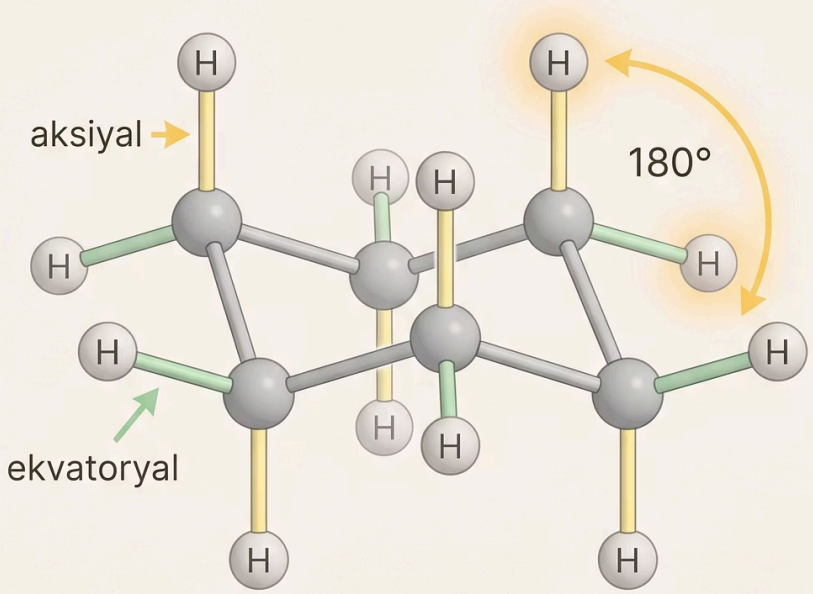
Ekvatoryal Engel

Ekvatoryal konumdaki grup, ne kadar güçlü baz kullanılırsa kullanılsın reaksiyona giremez

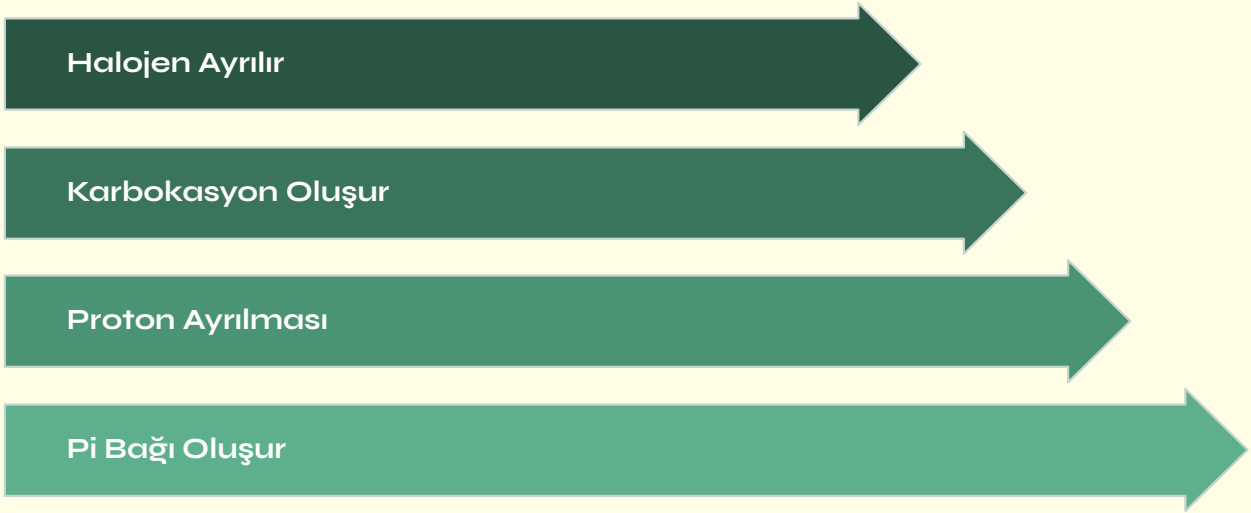
Geometrik Kanıt

Mezo-1,2-dibromo-1,2-difeniletan yalnızca (E)-izomerini verir; bu, maddenin geometrik bir yasaya tabi kılındığının ispatıdır

> **Tefekkür Noktası:** Şuursuz atomlar, orbital örtüşmesine imkân veren tam 180°'lik açıyı nereden biliyor? Bu hassasiyet, maddeye nakşedilmiş bir uzay-geometri yasasına işaret eder.



E1 Mekanizması: Kademeli Dönüşüm



Unimoleküler eliminasyon, zayıf bazlı ortamlarda ve üçüncül (3°) alkil halojenürlerde işler; iki ayrı basamakta gerçekleşir.

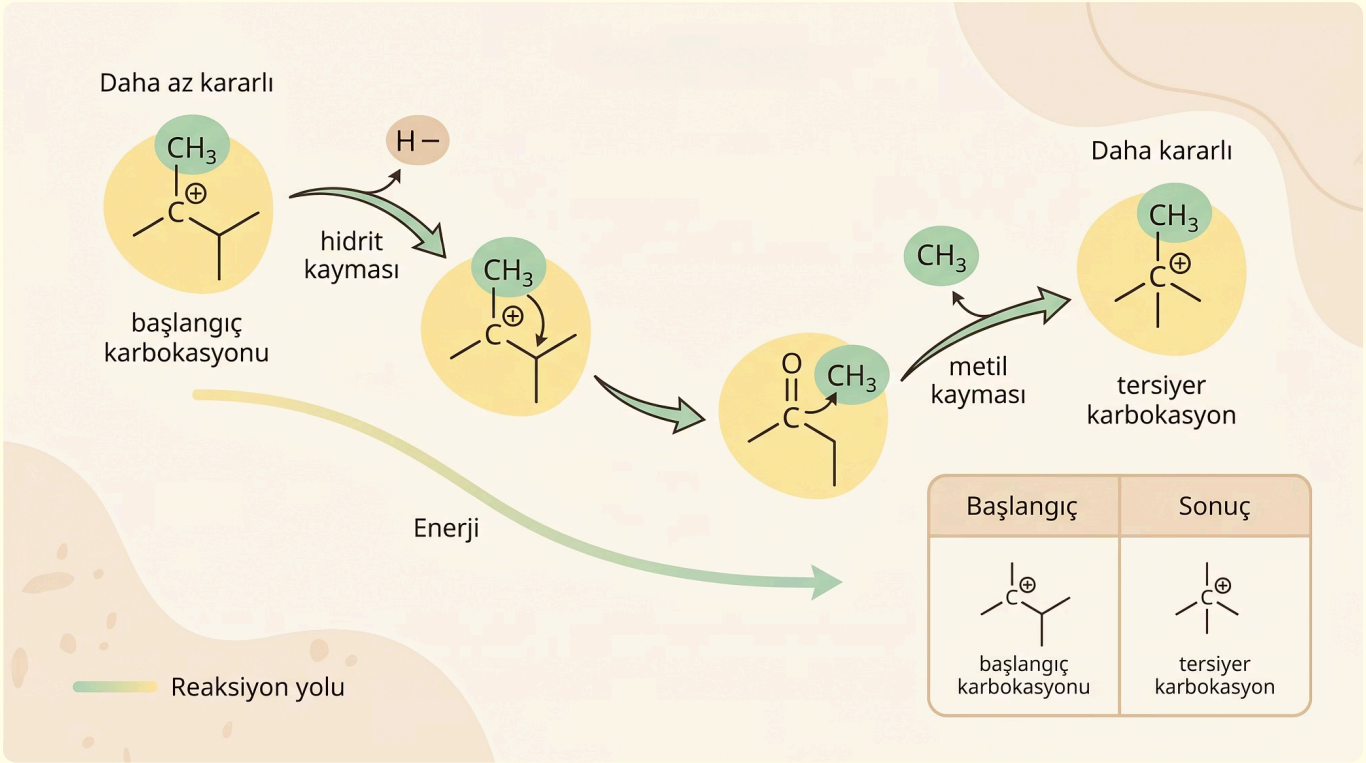
1. Basamak (Yavaş)

Halojen, bağ elektronlarını alarak ayrılır; geride pozitif yüklü, kararsız bir **karbokasyon** kalır

2. Basamak (Hızlı)

Ortamdaki zayıf baz komşu protonu koparır; C–H elektronları pi bağını oluşturur

E1'de Yeniden Düzenlenmeler

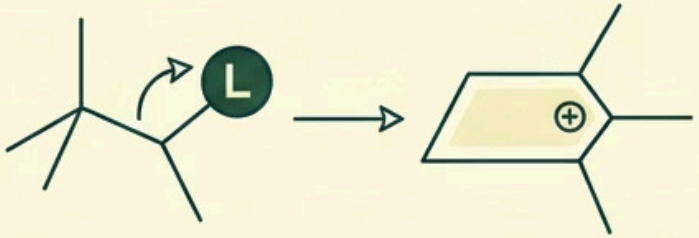


Karbokasyon ara ürünü oluştuğu için molekül içi **yeniden düzenlemeler** görülebilir.

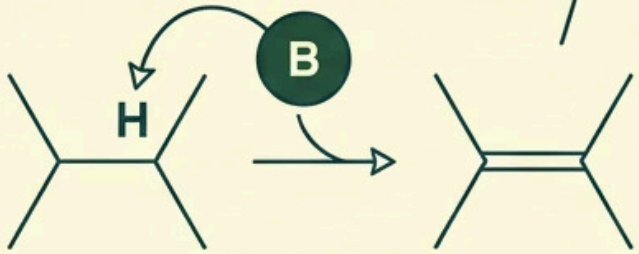
- Hidrür (H^-) veya metil ($CH3^-$) grupları, daha kararlı bir karbokasyon oluşturmak için yer değiştirebilir
- Bu durum, sisteme enerji minimizasyonuna yönelik bir meyil yerleştirildiğini gösterir
- Hiçbir atom fizik yasalarının dışına çıkıp keyfi davranmaz

E1 ile E2 Mekanizmalarının Karşılaştırması

E1

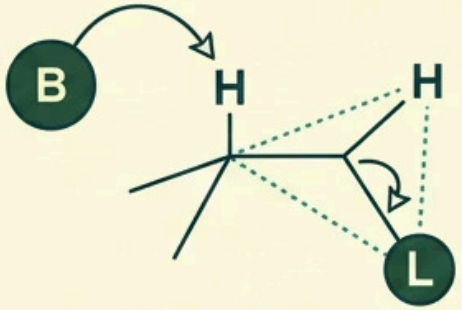


İki basamaklı, karbokatyon ara ürünü, zayıf baz, özel geometri gerekmez.

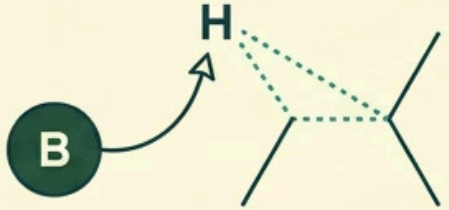


Her iki mekanizmanın hızı ve ana ürünü, fizik ve kimya kuralları tarafından belirlenir.

E2

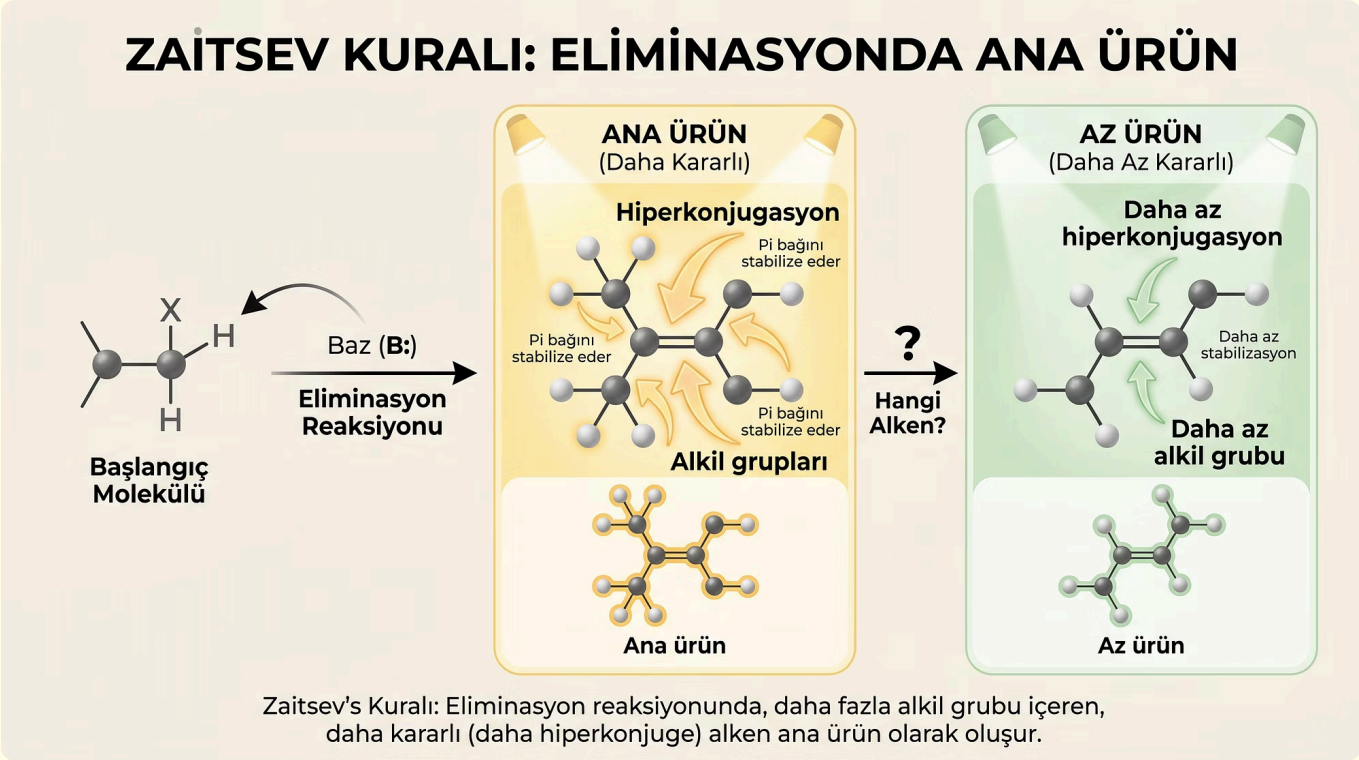


Tek basamaklı, ara ürün yok, güçlü baz, anti-periplanar 180 derece geometri zorunlu.



Her iki mekanizmada da hız ve baskın ürün, maddenin tabi olduğu fizik ve kimya yasalarıyla belirlenir.

Regioselektivite: Zaitsev Kuralı



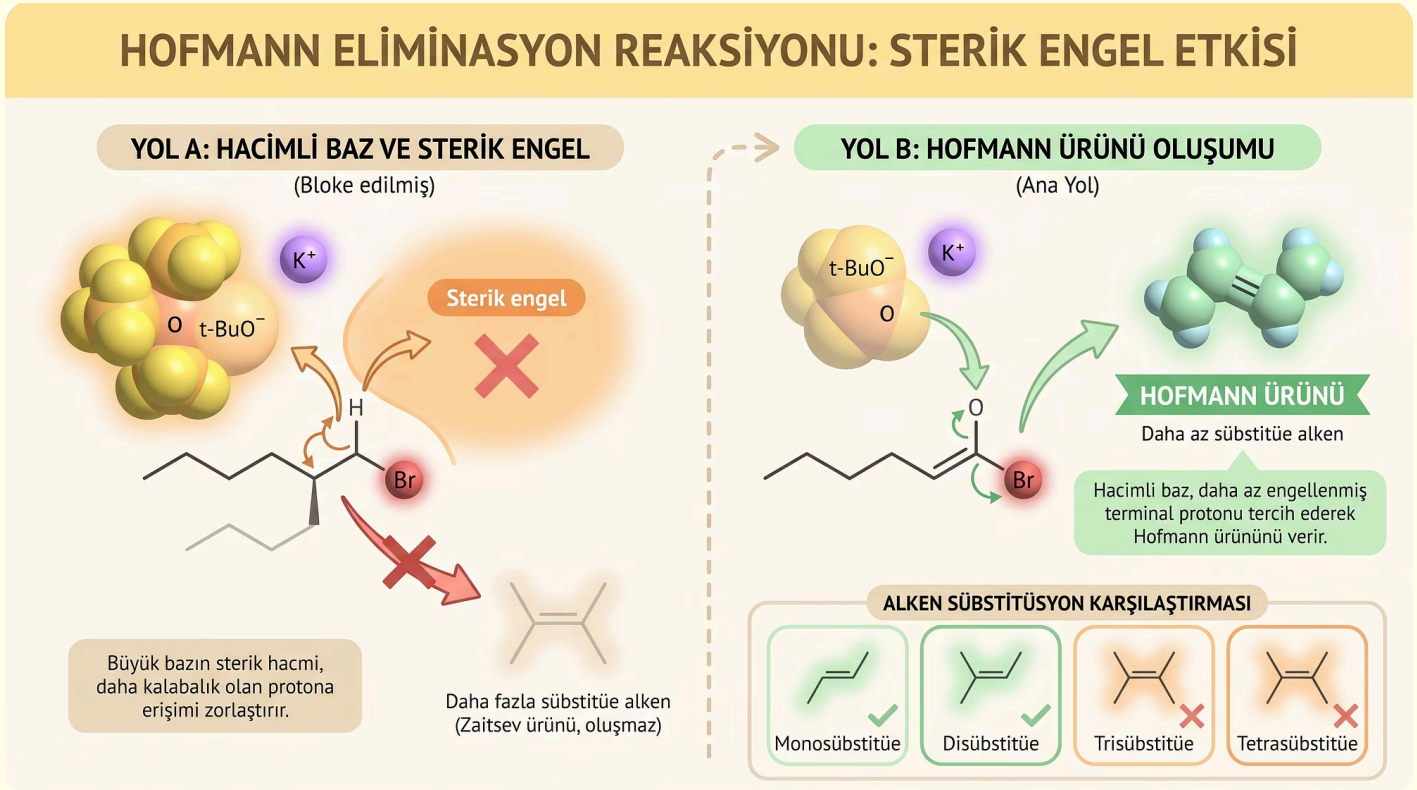
Zaitsev's Kuralı: Eliminasyon reaksiyonunda, daha fazla alkil grubu içeren, daha kararlı (daha hiperkonjuge) alken ana ürün olarak oluşur.

Molekülde birden fazla β-hidrojen varsa hangi alken oluşacaktır?

Zaitsev Kuralı: Genellikle daha kararlı (daha fazla alkil grubu taşıyan) alken ana ürün olarak oluşturulur

- Alkil grupları, **hiperkonjugasyon** mekanizmasıyla pi bağını destekler ve sistemin toplam enerjisini düşürür
- Sistem, enerji minimizasyonu yasasına göre işleyerek en kararlı ürüne yöneltilir

Regioselektivite: Hofmann Ürünü



Kullanılan baz çok hacimli olduğunda sterik engel devreye girer.

> Kimyasal sonuç, tesadüfe değil; enerji yasalarına (termodinamik) ve uzaydaki doluluğa (sterik etki) göre belirlenir.

01

Hacimli Baz

Hacimli baz (örneğin potasyum tert-bütoksit), iç kısımdaki protonlara fiziksel olarak yanaşamaz

02

Sterik Yönlendirme

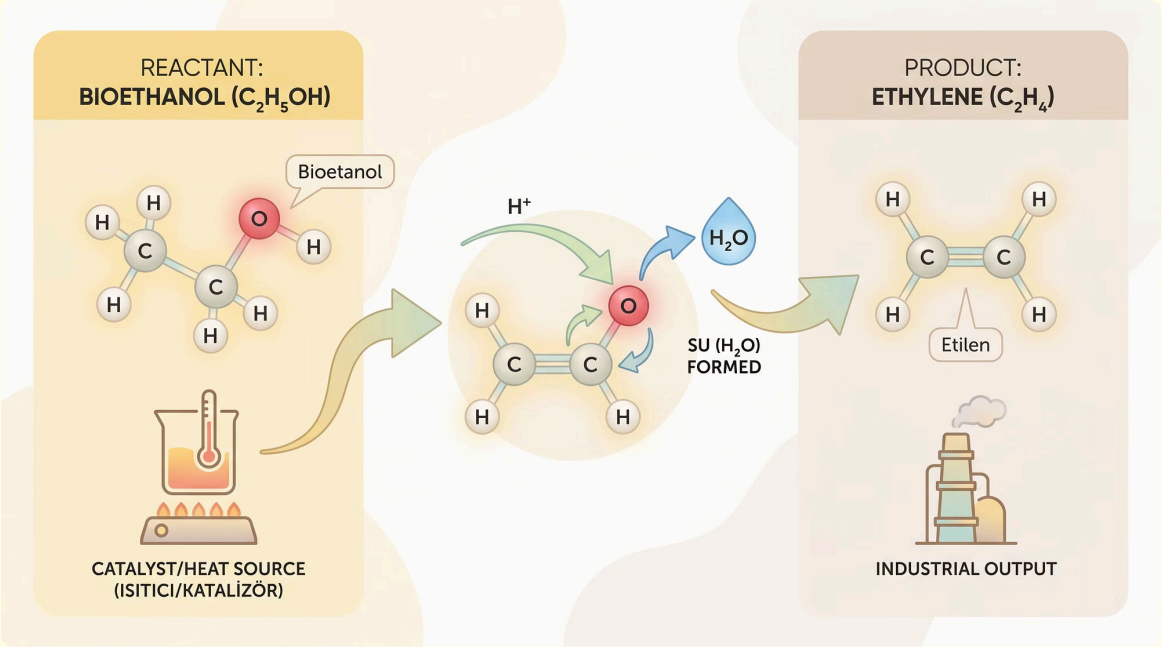
Mecburen molekülün daha az engelli uç kısımlarındaki protonları koparır

03

Hofmann Ürünü

Sonuçta daha az kararlı **Hofmann ürünü** oluşur

Dehidratasyon: Alkolden Alkene



Alkollerden su molekülünün uzaklaştırılmasıyla (dehidratasyon) alken elde edilir.

Sorun: OH^- Ayrılmaz

Hidroksil grubu (–OH), ayrıldığında güçlü baz OH^-'a dönüşeceğinden molekülden ayrılmaya elverişli değildir

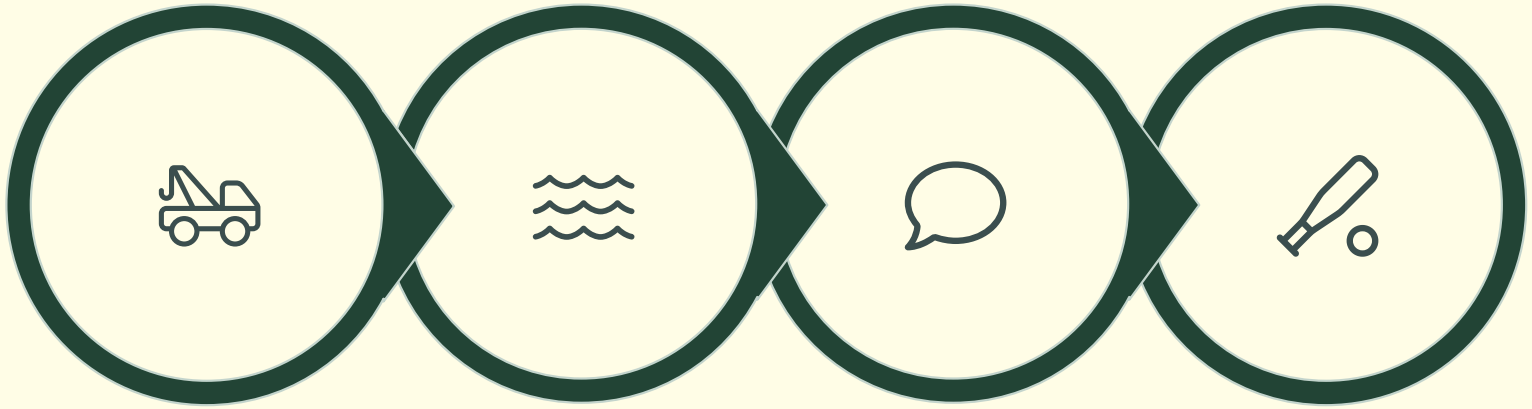
Çözüm: Katalizör

Bu enerji engelini aşmak için sisteme bir **katalizör** dahil edilmesi gerekir

Endüstriyel Önemi

Biyoetanolün etilene dönüştürülmesi, bu yöntemin endüstriyel önemini yansıtır

Asit Katalizli Dehidratasyon Mekanizması



Protonasyon

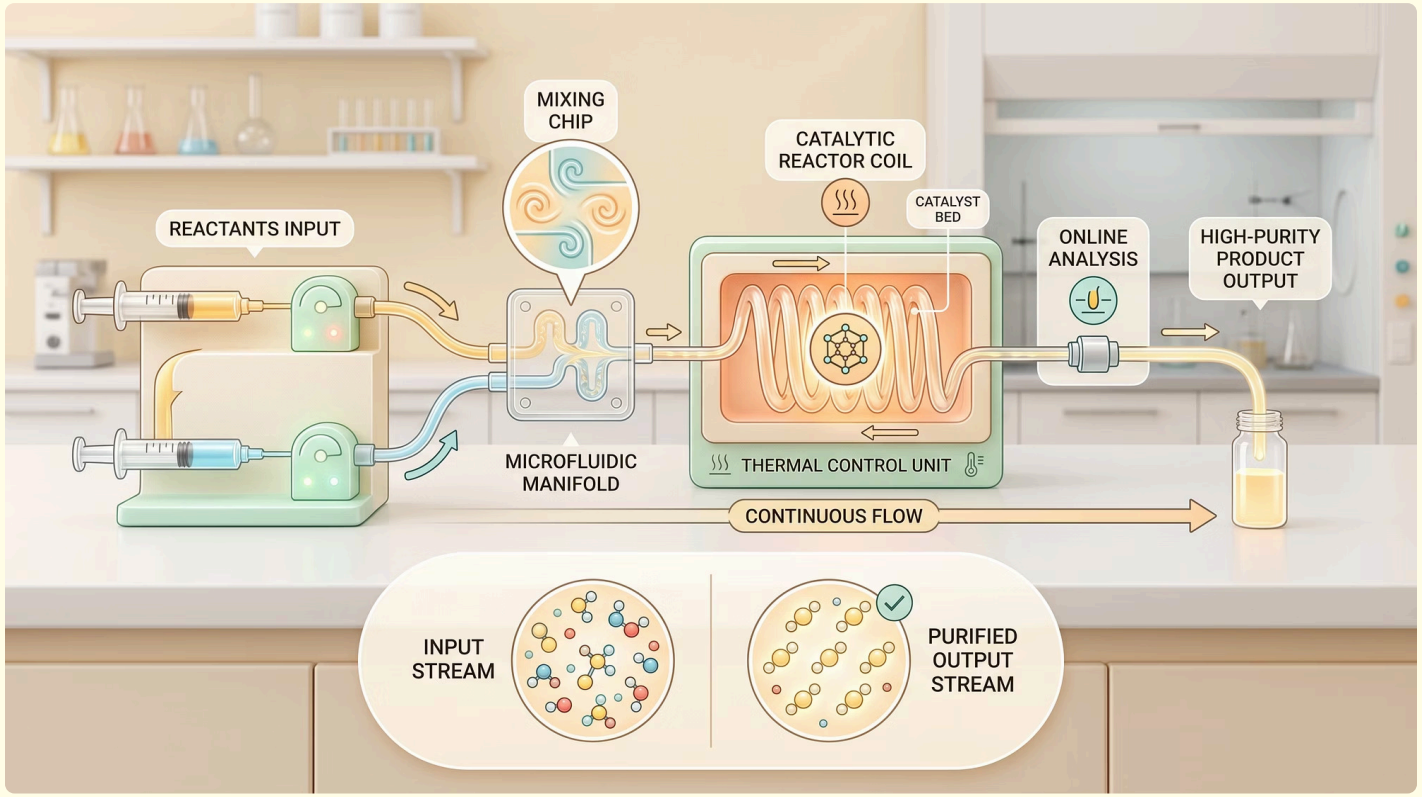
Su ayrılması

Karbokasyon oluşumu

Deprotonasyon

Güçlü asitler (H2SO4, H3PO4) katalitik rol üstlenir. Asit, –OH grubundaki oksijene proton (H+) vererek onu –OH2+ iyonuna dönüştürür. Su (H2O), nötr ve kararlı yapısı nedeniyle mükemmel bir ayrılan grup olarak kolayca kopar. Oluşan karbokasyon proton kaybederek alkene dönüştürülür.

Modern Kataliz: Hafniyum Triflat ve Akış Kimyası



Heriot-Watt Üniversitesi araştırmacıları (2024), **Hafniyum Triflat** katalizörüyle dehidratasyonu 140–180°C'de yüksek verimle gerçekleştirmiştir.

Akış Kimyası

Reaksiyon, kesikli kaplar yerine sürekli akışlı ince borularda (**Flow Chemistry**) yürütülür

Yan Ürün Engelleme

Kararsız ara ürünler (karbokasyonlar) ortamda bekleme yapmadan işlenir; istenmeyen eterleşme ve polimerleşme engellenir

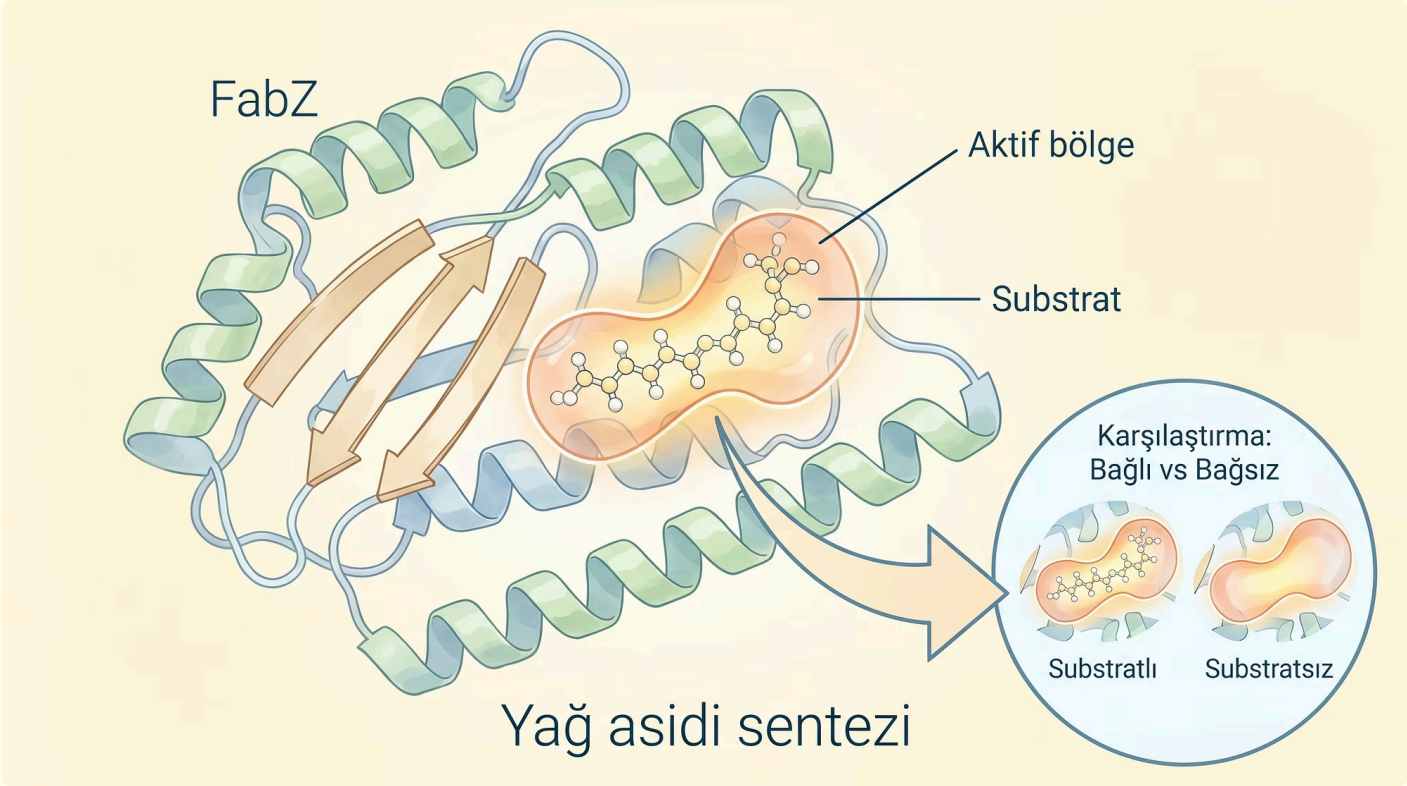
%98 Saflık

2-metil-1-bütanol gibi karmaşık alkoller %98 saflıkta alkene dönüştürülmüştür

Dehidratasyon Katalizörlerinin Karşılaştırması

Katalizör	Sıcaklık	Verim	Özellikler
Mineral asitler (H2SO4, H3PO4)	>170°C	Orta	Geleneksel, yan ürün (eter) oluşturur
Lewis asitleri – Hf(OTf)4	140–180°C	Yüksek	Düşük yan ürün
Katı asitler (zeolitler)	Gaz fazı	Yüksek	Tekrar kullanılabilir, yeşil kimya
Enzimler (FabZ, FabA)	37°C ve pH 7	Mükemmel	Mükemmel stereoseçicilik, %100 trans ürün

Enzimlerin Sanatı: Biyolojik Dehidratasyon



Laboratuvarda alken sentezi 180°C ve güçlü asit gerektirirken, biyolojik sistemlerde aynı işlem 37°C ve nötr pH'ta gerçekleştirilir.

FabZ ve FabA Enzimleri

Yağ asidi sentezinde uzayan karbon zincirinden su çekerek trans-2-alkeni oluşturur; aktif bölge substratı öyle konumlandırır ki su adeta cımbızla ayrılır

LinA Dehalojenaz

Çevresel kirletici HCH'yi E2 mekanizmasıyla parçalar; substratı aktif bölgede anti-periplanar geometriye tam olarak zorlar

Cansız Parçalardan Kusursuz İşlev

FabZ ve LinA enzimleri yalnızca C, H, N, O atomlarından oluşan protein yumakları, yani yapısal olarak cansız maddelerden ibarettir.

Tertip Edilmiş Bilgi

Şuursuz atomlardan oluşan bu yapıya, hangi bağı koparacağına dair bilgi ve substratı tam açıyla tutma yetisi tertip edilmiştir

Parçadan Bütüne

Parçaların (amino asitler) kendilerinde bulunmayan bir ayırt etme yeteneğini bütünde sergilemesi, bu parçaların kendi başlarına tesadüfen bu işlevi üretemeyeceğini gösterir

Kör Hammadde, Kusursuz Sanat

Hammadde (atomlar) kör ve sağır; ortaya çıkan sanat (enzim) ise gören, seçen ve kusursuz işleyen bir makine gibi çalıştırılmaktadır

> **Tefekkür Noktası:** Bu işlevi bilen ve molekülleri buna göre tertip eden bir İlim sahibinin sanatı, cansız parçaların mükemmel bütünlüğünde kendini göstermektedir.

Fail Meselesi: Yasalar mı, Yoksa Yasayı Koyan mı?

Bilimsel anlatımda sıkça kullanılan bazı ifadeler maddeye hayali güçler atfeder.

Pedagojik Metafor

"Atom kararlı olmak istedi", "molekül en uygun yolu seçti" gibi ifadeler pedagojik metafordur; ontolojik gerçekliği yansıtmaz

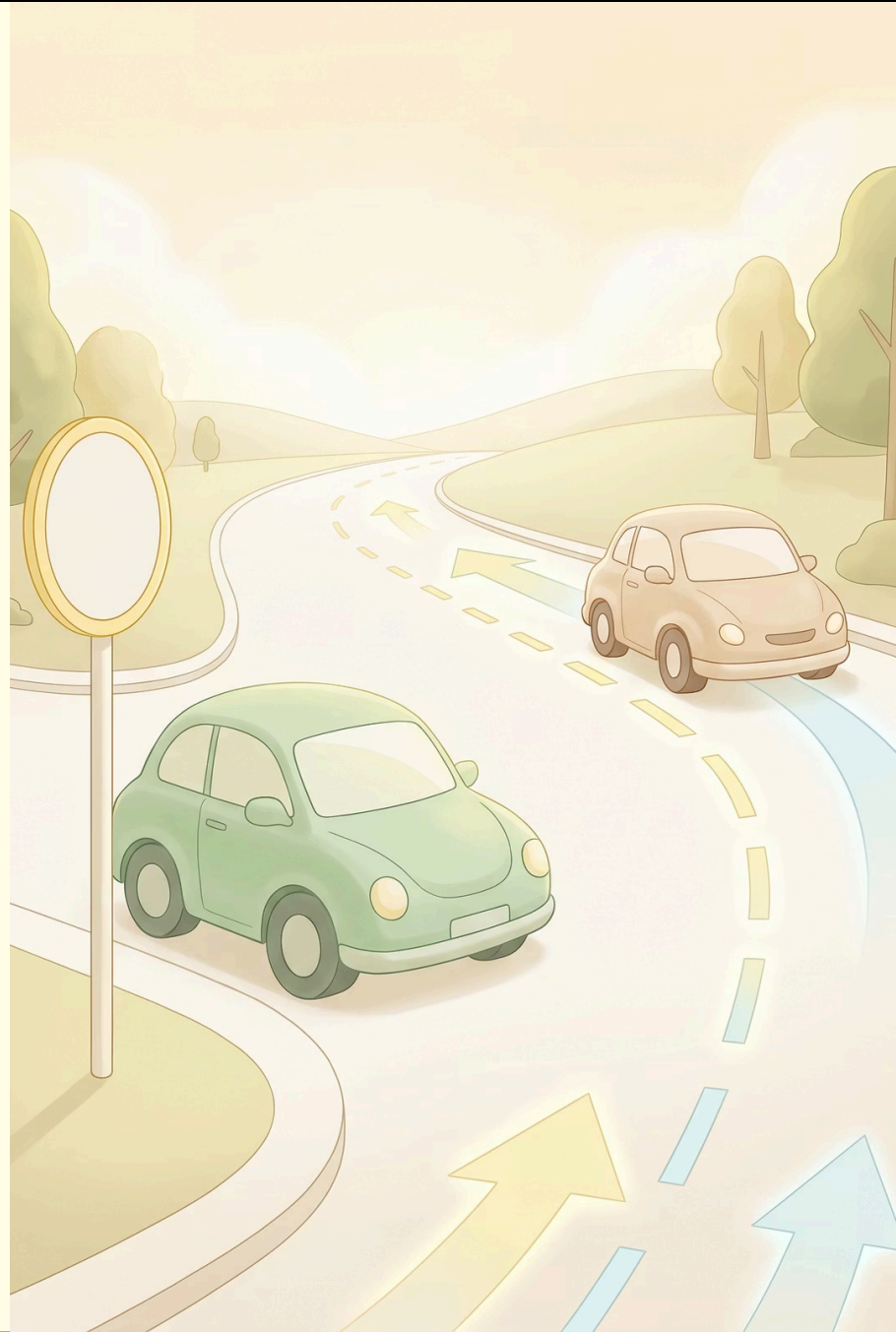
Yasanın Gerçek Anlamı

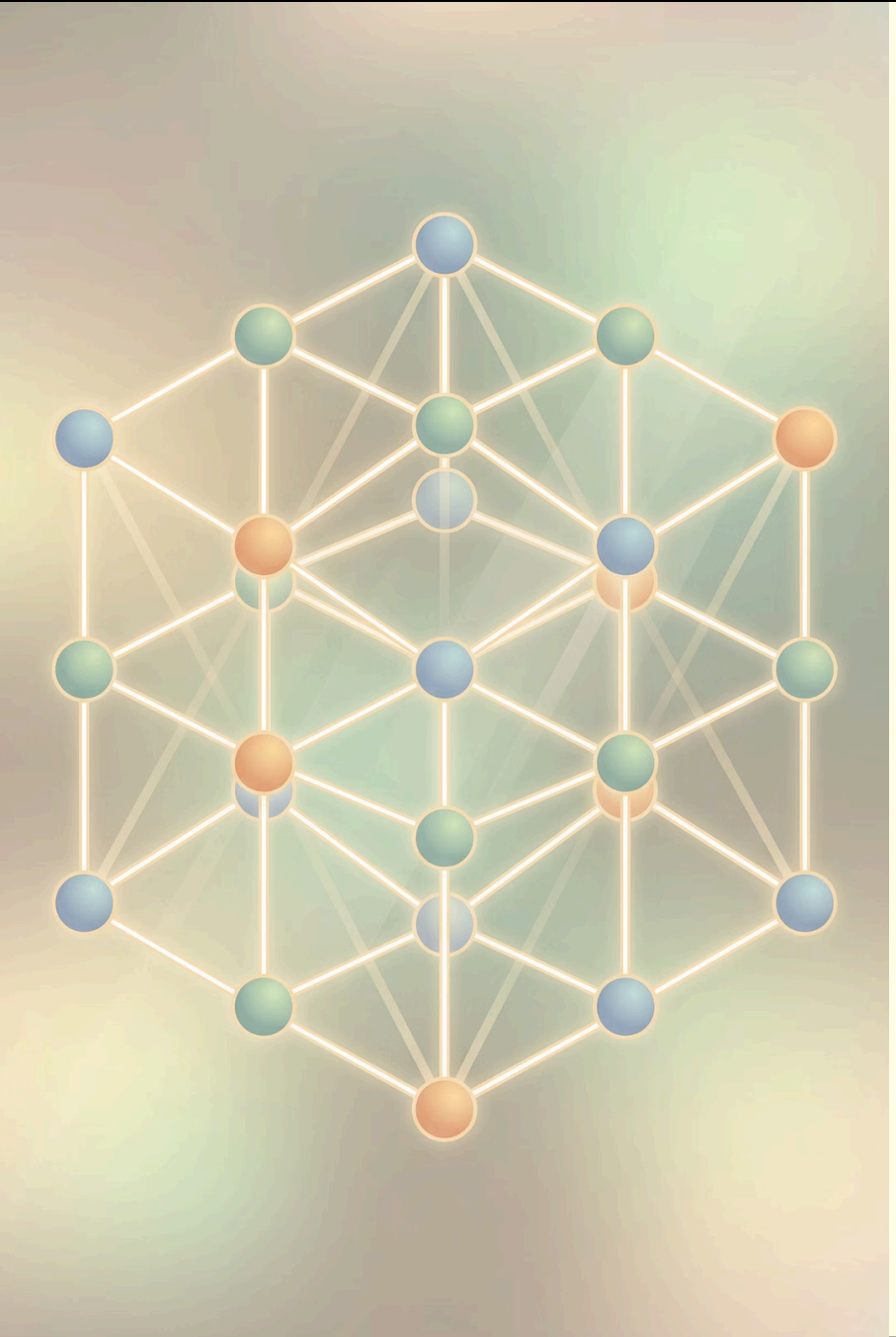
Bir elektronun pozitif yüke çekilmesi, onun arzusu değil; tabi kılındığı elektromanyetik kuvvet yasasının sonucudur

Mantıksal Tutarsızlık

"Termodinamik yasalar bu reaksiyonu gerçekleştirdi" demek, "trafik kuralları arabayı sürüyor" demek kadar mantıksızdır

> Yasalar, olayların **nasıl** gerçekleştiğini açıklayan prensiplerdir; olayları **yapan** kudret değildir.





Dersin Sentezi: Nizam, Geometri ve Hikmet

Dehidrohalojenasyon ve dehidratasyon, birbiriyle bağlantılı üç büyük hakikati gözler önüne serer.

Anti-Periplanar Geometri Zorunluluğu

Atomlar rastgele değil, kendilerine tayin edilen uzay-geometri yasasına itaat içinde hareket ettirilir

Zaitsev Kuralı ve Enerji Minimizasyonu

Sisteme kaosa değil, sükunete (kararlılığa) yönelme meyili yerleştirilmiştir

Enzimler ve Modern Katalizörler

"Bilgi" ve "düzen" ile donatılan madde, 37°C'de bile %100 stereoseçici dönüşümler gerçekleştirtilmektedir